

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-145260

⑤ Int. Cl.¹ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)7月2日
C 09 D 3/80 6516-4J
// C 08 F 220/18 102 8319-4J
審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 アクリル系被覆用材料

⑮ 特 願 昭59-265473

⑯ 出 願 昭59(1984)12月18日

⑰ 発 明 者 伊 藤 正 光 名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社内

⑱ 発 明 者 市 村 喜 芳 名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社内

⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋二橋二丁目3番19号

⑳ 代 理 人 弁理士 山下 稔平

明 細 書

1. 発明の名称

アクリル系被覆用材料

2. 特許請求の範囲

(1) フェニルアクリレート及び/又はフェニルメタクリレート4~80重量部及び他の共重合可能なモノマー20~96重量部から成るモノマー混合物を共重合して得られる共重合体から成ることを特徴とするアクリル系被覆用材料。

(2) 他の共重合可能なモノマーとして、水酸基含有モノマーを4~40重量%分含むモノマー混合物を用いる特許請求の範囲第(1)項記載のアクリル系被覆用材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアクリル系被覆用材料に係り、更に詳しくは、塗料特に自動車の上塗り塗装用塗料の塗膜形成要素として有用であり、またインキ展色剤、接着剤等にも応用することができるアクリル系被覆用組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、自動車のライン塗装用、補修用塗料の塗膜形成要素として、 α -ブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート等のホモポリマー等耐候性に優れたアクリル系樹脂が多用されているが、これらは、目視ツヤ、鮮映性、肉持感、平滑性等の塗膜外観が不十分なため、スチレン等の芳香族ビニル化合物やベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート等のアリール置換(メタ)アクリル酸アルキルエステルなど屈折率の高いモノマーを共重合させたり、あるいは前述のホモポリマーやコポリマーをポリエステル、アルキッド等で変性してハイソリッド化して、外観を向上させている。

ところが、これらコポリマー化や変性による改良は、何れも単独では、塗膜の黄変、ワレ、ハガレ等の耐候性低下の現象が現われる。このため、高価な紫外線吸収剤、光安定剤等を添加して耐候性を維持しているのが現状である。

また、塗膜外観の他の改良方法として、成分ポ

リマーのガラス転移温度を低くすることにより、鮮映性、平滑性等を向上させることも提案されているが、この場合、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、硬度等の低下を招き、これらの特性を維持しながら耐候性並びに外観を同時にバランス良く改良することが至難であった。

〔発明の解決すべき問題点〕

本発明は、従来のアクリル系樹脂によれば耐候性並びに外観を同時にバランス良く改良することができないという問題点を解決するためになされたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、上記問題点を解決する手段として見出された本発明のアクリル系被覆用材料は、フェニルアクリレート及び／又はフェニルメタクリレート4～80重量部及びその他の共重合可能なモノマー20～96重量部から成るモノマー混合物を共重合して得られる共重合体から成ることを特徴とするものである。

〔発明の具体的説明及び実施例〕

(3)

と高いため硬度も高くすることが出来る。

本発明の共重合体を形成するためのモノマー混合物におけるフェニル(メタ)アクリレートの含量を4～80重量%に限定したのは、4重量%未満では塗膜外観の向上が達せられず、また、80重量%を超えると塗膜が脆くなり、耐衝撃性等の物性の低下がみられるためである。モノマー混合物中におけるフェニル(メタ)アクリレートのより好ましい含量は、15～70重量%である。

本発明で使用する前記他の共重合可能なモノマーとしては、下記(イ)～(ウ)の各群に属する1種又は2種以上のモノマーを使用することができる。

(イ) α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸乃至は α , β -モノエチレン性不飽和ポリカルボン酸;

例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸など、

(ロ) α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のエステル;

例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチ

(5)

本発明のアクリル系被覆用材料を構成する共重合体(以下本発明の共重合体という)を形成するモノマーとして、フェニルアクリレート及び／又はフェニルメタクリレート(以下、フェニル(メタ)アクリレートという)を選択した理由としては、これらのモノマーから形成されるポリマーの屈折率が $n_D^{20} = 1.57$ と高く、外観を改良するための資質を備えている点、従来用いられていた例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ベンジルメタクリレート、フェニルエチルメタクリレート等のアリアル置換(メタ)アクリル酸アルキルエステルよりも他のモノマーとの共重合性に優れ、また構造的にみて、耐候性を左右する紫外線に対する耐劣化性にも優れている点などを挙げることができる。

更に、フェニルメタクリレートに関してはそのホモポリマーの T_g (ガラス転移温度)をTMA(熱機械分析器)で実測した結果106℃と高いことから高 T_g 共重合体の設計が可能となり耐熱性、耐溶剤性が良好となる。又、ロックウェル硬度値も122

(4)

ル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル(ヘキシル)(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、*sec*-ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルキルエステル(アルキル基の炭素数は1～18が好ましい。)、例えばベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアリアル置換アルキルエステル、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えばジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、

(6)

など、

(イ) ビニル芳香族化合物；

例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 β -クロルスチレン、 p -プロモスチレンなど

(ロ) 有機ニトリル類；

例えば(メタ)アクリロニトリル、メチレングルタニトリルなど

(ハ) 有機酸のビニルエステル；

例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、イソプロピオン酸ビニルなど、

(ニ) α, β -モノエチレン性不飽和ジカルボン酸のエステル；

例えば、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジアミド、イタコン酸ジアミド、マレイン酸ジアミドなど、

(ホ) エポキシ基含有モノマー類；

例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(メ

(7)

並びに、…アクリル及び…メタクリルを包含するものとする。)

本発明で使用する前記他の共重合可能なモノマーのモノマー混合物における含量は、20~90重量%の範囲で、フェニル(メタ)アクリレートの含量との合計が100重量%となる量に合せて決められる。なお、前記(イ)及び(ロ)に例示したモノマーは、本発明の目的を損わない範囲で使用する必要があり、モノマー混合物における含量は、(ハ)及び(ニ)に属するモノマーの総量で、20重量%以下、更には10重量%以下とするのが好ましい。

本発明の共重合体を得るための重合方法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等通常の塗料用樹脂の製造の際に用いられる重合方法が用いられるが、とりわけ溶液重合が適しており、この際、重合に用いる溶媒としては、被覆材料用樹脂の溶剤として一般に用いられるものを適用することができ、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、イソプロパノール、

(9)

タ)アクリルグリシジルエーテル、メタグリシジル(メタ)アクリル酸エステルなど、

(ヘ) (メタ)アクリルアミド及びその誘導体；

例えば(メタ)アクリルアミド、 N -メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、 N -ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、 N -メチロール(メタ)アクリルアミド、 N -ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなど

(ロ) 前記(イ)の α, β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸と第3級合成飽和カルボン酸のグリシジルエステルとの付加物；

例えば「カージュラE」(シェル化学社製合成脂肪酸のグリシジルエステル)に代表されるモノエポキシ化合物とアクリル酸、フマル酸、マレイン酸とのエステル化反応物

(ハ) 重合性不飽和基を有する低分子量のポリエステル系樹脂(但し、以上において、…(メタ)アクリレート及び…(メタ)アクリルとあるのは、それぞれ、…アクリレート及び…メタアクリレート、

(8)

n -ブタノール、イソブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類などを用いることができる。

また、重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤、ラウリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物など、従来公知のフリーラジカル重合開始剤を用いることができる。

更に必要に応じて、メルカプタン類等の公知の連鎖移動剤を用いることができる。

本発明の共重合体の分子量は、GPC測定で、 $M_w = 3,000 \sim 150,000$ であり、特に塗膜外観及び耐候性を向上させる上で5,000~30,000の範囲にあることが好ましい。

本発明の共重合体は熱可塑性樹脂として使用することも、熱硬化性樹脂としても使用することができる。特に、耐溶剤性、耐薬品性等の物性及びスプレー塗装作業性等に優れていることが要求される用途に熱硬化性樹脂として使用する場合、本

(10)

発明の共重合体を形成する前記他の共重合可能なモノマーとして、前記(何)、(リ)及び(ヌ)等に包含されている水酸基含有モノマーを使用することが好ましく、本発明の共重合体の架橋剤として、ポリイソシアネート、メラミン樹脂等を使用し、常温硬化乃至は熱硬化系として使用するのが好ましい。水酸基含有モノマーの使用量は、本発明の共重合体を形成するモノマー混合物中4～40重量%であることが好ましい。4重量%未満では、前述した耐溶剤性、耐薬品性等の物性が十分ではなく、40重量%を越えると、塗膜の可とう性が低下し好ましくない。架橋材として使用する前記ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族系イソシアネート類、テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4(または2,6)ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシ

(11)

塗料価格が高いものになる。

又、メラミン樹脂としてはメチル化メラミン、ブチル化メラミン等の公知のメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂がありその使用量は本発明の共重合体100重量部に対して5～100重量部の範囲で使用される。5重量部未満では、耐溶剤性、耐薬品性等の物性が低下し100重量部を越えると、塗膜の可とう性が低下する。更に好適な使用量は本発明の共重合体100重量部に対して20～50重量部である。

本発明のアクリル系被覆用材料は、クリアー塗料としても、エナメル塗料としても使用出来る。又、さらに要すれば、公知のレベリング剤、消泡剤、スリップ防止剤などの塗料添加剤、或はニトロセルローズ、セルローズアセテートブチレートなどのセルローズ系化合物、ビニル樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、フェニル(メタ)アクリレートを含有しない他のアクリル系樹脂などの樹脂を本発明の共重合体と相溶する範囲内で、適量ブレンドすることも可能である。本発明の共

(13)

ルイソシアネート)、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどの脂環族系ジイソシアネート類、これらポリイソシアネートとエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールやイソシアネート基と反応する官能基を有する極めて分子量の低いポリエステル樹脂(油変性タイプを含む)や水などとの付加物、或はビュレット体、ジイソシアネート同志の重合体(オリゴマー)、或はこれらのポリイソシアネートを低級1価アルコール、メチルエチルケトンオキシムなど公知のブロック化剤でブロックしたものなどが適しており、ポリイソシアネートと本発明の共重合体との配合比率は、ポリイソシアネートのNCO基と本発明の共重合体のOH基との割合が $NCO/OH = 0.5/1 \sim 1.5/1$ (モル比)となる比率である。OH基1モルに対してNCO基が0.5モル未満であれば、塗膜強度等塗膜物性が十分ではなく、OH基1モルに対してNCO基が1.5モルを越えると塗膜物性は十分得られるが、

(12)

重合体を熱硬化性樹脂として使用する場合、塗装硬化する手段としては、公知のスプレー塗装、静電塗装、刷毛塗り塗装に次いで常温乾燥、強制乾燥、焼付乾燥等通常行なわれている方法が適用出来る。

(14)

以下に、具体的実施例を説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。尚実施例中、部とあるのは重量部を意味する。

実施例 1

攪拌棒、温度計、還流コンデンサーを取り付けた四ツ口フラスコにトルエン720部、フェニルメタクリレート240部、メチルメタクリレート114部、*n*-ブチルアクリレート240部、メタクリル酸6部、過酸化ベンゾイル2部を仕込み1時間で80℃に昇温し、更に0.5時間で100℃に昇温後、トルエン30部に過酸化ベンゾイル1.2部溶解したものを3回にわけ添加し、9時間後にトルエン90部入れ冷却し、固形分40.5%、粘度 η 、酸価3.1、分子量 $M_w=50,000$ の樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液100部に酸化チタン(CR-90：石原産業(株)製)33部とガラスビーズ150部をステンレスカップに入れ、高速分散機で15分間分散し、これをトルエン/キシレン/酢酸ブチル=40/40/20(重量比)のシンナーでフォードカップ Φ 4で13秒に希釈した塗料を得た。

(15)

ル40.2部を仕込み120℃に昇温後、フェニルメタクリレート180部、メチルメタクリレート60部、*n*-ブチルメタクリレート207部、*n*-ブチルアクリレート30部、2ヒドロキシエチルメタクリレート117部、メタクリル酸6部、アゾビスイソプロピロニトリル18部のモノマー混合物を4時間かけて滴下し、さらにアゾビスイソプロピロニトリル0.6部を4回添加し、9時間後に酢酸ブチル100.2部を添加冷却し、固形分60.3%、粘度 η 、酸価4.0、分子量(M_w)=18,000の樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液100部に対して酸化チタン(CR-90：石原産業(株)製)を63部、トルエン/キシレン/酢酸ブチル/セロソルプアセート=35/35/25/5(重量比)のシンナー37部、ガラスビーズ200部をステンレスカップに入れ高速分散機で15分間分散し、さらにポリソシアネート(スミジュールN75：住友バイエルウレタン社製)を22.7部追加し、フォードカップ Φ 4で13秒に前記シンナーで希釈し塗料を得た。

(17)

料を得た。

比較例 1

実施例1と同様の反応条件で、モノマー組成のみをスチレン240部、メチルメタクリレート114部、*n*-ブチルアクリレート240部、メタクリル酸6部にして重合を完了させ、固形分40.1%、粘度 η 、酸価3.2、分子量 $M_w=52,000$ の樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を用いて、実施例1と同様の処方で塗料を得た。

比較例 2

比較例1と同様の反応条件で、モノマー組成のみをフェニルメタクリレート540部、*n*-ブチルアクリレート54部、メタクリル酸6部に代えて重合を完了させ、固形分40.7%、粘度 η 、酸価3.2、分子量(M_w)=53,000の樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を用いて、比較例1と同様の処方で塗料を得た。

実施例 2

攪拌棒、温度計、還流コンデンサーを取り付けた四ツ口フラスコにキシレン200部、酢酸ブチル

(16)

比較例 3

実施例1と同様の反応条件で、モノマー混合物のみをスチレン180部、メチルメタクリレート60部、*n*-ブチルメタクリレート207部、*n*-ブチルアクリレート30部、2ヒドロキシエチルメタクリレート117部、メタクリル酸6部、アゾビスイソプロピロニトリル18部にして重合を完了させ、固形分60.5%、粘度 η 、酸価4.0、分子量(M_w)=17,000の樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を用い実施例2と同様の処方で塗料を得た。

実施例 3

攪拌棒、温度計、還流コンデンサーを取り付けた四ツ口フラスコに*n*-ブタノール120部、キシレン360部を仕込み120℃に昇温しフェニルメタクリレート240部、*n*-ブチルメタクリレート180部、*n*-ブチルアクリレート78部、2ヒドロキシエチルメタクリレート90部、メタクリル酸12部、アゾビスイソプロピロニトリル16部からなるモノマー混合物を4時間かけて滴下し、

(18)

さらにアゾビスイソブチロニトリル 0.6 部を 4 回添加し、9 時間後にキシレン 120 部を添加冷却し、固形分 50.1%、粘度 L、酸価 6.4、分子量 (M_w) = 16,000 の樹脂溶液を得た。

得られた樹脂溶液 100 部に対して酸化チタン (CR-90: 石原産業(株)製) 54.5 部、ガラスビーズ 150 部をステンレスカップに入れ高速分散機で 15 分間分散し、これにメラミン樹脂 (ユーバン 20SE: 三井東圧社製) を 27.8 部入れ、キシレン/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ/ソルベッソ #150 = 70/10/10/10 (重量比) からなるシンナーでフォードカップ #4 で 13 秒になるよう希釈して塗料を得た。

比較例 4

実施例 3 と同様の反応条件で、モノマー混合物のみをスチレン 240 部、n-ブチルメタクリレート 180 部、n-ブチルメタクリレート 180 部、n-ブチルアクリレート 78 部、2 ヒドロキシエチルメタクリレート 90 部、メタクリル酸 12 部、アゾビスイソブチロニトリル 16 部に変え重

(19)

示す。この結果より本発明により得られたアクリル系被覆組成物を使用した塗料の塗膜性能は外観及び耐候性が非常に良好である。なお、以上の実施例、比較例において樹脂溶液の粘度は、ガードナー粘度 (25℃) を基準として評価した。

(21)

合を完了させ固形分 50.4%、粘度 M、酸価 6.1、分子量 (M_w) = 18,000 の樹脂溶液を得た。

得られた樹脂溶液を用い、実施例 3 と同様の処方で 13 秒になるよう希釈して塗料を得た。

比較例 5

実施例 5 と同様の反応条件で、モノマー混合物のみをメチルメタクリレート 240 部、n-ブチルメタクリレート 180 部、n-ブチルアクリレート 78 部、2 ヒドロキシエチルメタクリレート 90 部、メタクリル酸 12 部、アゾビスイソブチロニトリル 16 部に変え重合を完了させ固形分 50.9%、粘度 P、酸価 6.2、分子量 (M_w) = 16,000 の樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を用い、比較例 4 と同様の処方で 13 秒になるよう希釈して塗料を得た。

以上の実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 5 の塗料をリン酸化処理した軟鋼板に 2 液ウレタン系プライマーサーフェーサーを塗布水研ましたテストパネルに、膜厚が 50 μm になるようにスプレー塗装し、乾燥後の外観、耐候性を評価し、結果を表 - 1 に

(20)

表 1

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 1	比較例 3	実施例 3	比較例 4	比較例 5
モノマー組成(重量%)		40	-	90	30	-	40	-	-
フェニルメタクリレート		19	19	-	10	10	-	-	40
メチルメタクリレート		-	40	-	-	30	-	40	-
スチレン		-	-	-	34.5	34.5	30	30	30
n-ブチルメタクリレート		40	40	9	5	5	13	13	13
n-ブチルアクリレート		-	-	-	19.5	19.5	15	15	15
2-ヒドロキシエチルメタクリレート		1	1	1	1	1	2	2	2
メタクリル酸									
乾燥条件		60℃×30分、 のち室温×10日間			80℃×30分、 のち室温×1週間			140℃×30分、 のち室温×1週間	
		◎	○	◎	◎	○	◎	○	△
肉60°光沢		93.1	92.5	93.9	93.6	93.1	94.1	93.8	90.1
500時間		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
外光沢保持率 ^{*3}		95.1	60.1	75.1	99.1	80.3	98.1	75.1	95.1
1000時間		0.52	2.51	1.89	0.41	1.51	0.41	1.03	0.61
外光沢保持率 ^{*3}		OK	7.7	7.7	OK	OK	OK	7.7	OK
1500時間		88.1	40.1	60.3	98.1	75.1	96.1	63.1	90.3
外光沢保持率 ^{*3}		13.6	4.62	2.53	0.83	2.03	1.01	1.92	1.21
1500時間		OK	7.7	7.7	OK	7.7	OK	7.7	OK
外光沢保持率 ^{*3}		65.1	30.1	50.1	90.3	50.3	88.1	50.1	85.1
1500時間		1.92	5.89	2.92	1.01	3.59	1.54	3.92	2.01

* サンジ★インW-O-M

*1: 目視判定。

*2: 60°グロスを光沢計にて測定。

*3: 7.7、白化、ハガレ、変色等を肉眼観察。

(22)

実施例 4 ~ 8

A. メタリックベースコート用エナメル I の作成

下記の配合により 13 秒/FC#4 を有するメタリックベースコート用エナメル I を作成した。

熱硬化性アクリル系樹脂 ダイナール HR-581 (三菱レイヨン製)	160.0 部
ブチル化メラミン樹脂 ユーバン 20SE (三井東圧製)	33.3
アルミフレーク アルペスト #1109MA (東洋アルミ製)	20.0
シンナー (トルエン/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ ソルベックス #150 = 70/10/10/10)	278.0
計	491.3

B. クリヤートップコート用塗料の作成

表-2 に示すモノマー組成を有する本発明の共重合体からなるクリヤーコート用樹脂を用いて、下記の配合により調整し、シンナーとしてソルベックス #100 を用いた。塗装粘度 30 秒/FC#4 を有するクリヤートップコート用塗料を作成した。

熱硬化性アクリル系樹脂 (固形分比=50%)	140.0 部
ユーバン 20SE	50.0

(23)

いた 2 コート 1 ベーク系メタリック塗膜を得た。

表-2 の結果から外観と耐候性のバランスが発現されることがわかる。

(25)

KF-69 (信越シリコン樹脂製表面調整剤
1%キシレン溶液)

0.2

計

190.2

C. 2 コート 1 ベークメタリック系塗板の作成

脱脂及び磷酸化成処理を行った軟鋼板に、自動車用電着プライマー及び中塗りサーフェーサーを塗って得られた塗板に、上記 A で得られたメタリックベースコート用エナメル I を乾燥膜厚が 15 μ になるように塗装し、3 分間セットし、次いで上記 B で得られたクリヤートップコート用塗料を乾燥膜厚が 25 ~ 30 μ になるようウェット・オン・ウェットにより塗装し、10 分間放置したのち、140℃×30 分加熱硬化させ、2 コート 1 ベーク系メタリック塗膜を得た。評価結果を表-2 に示すが、本発明による塗膜は、外観及び耐候性において優れた性能を発揮することが明瞭である。

比較例 6, 7

実施例 4 と同様の方法でメタリックベースコート用エナメル I を用い、クリヤートップコート用塗料を変更し、表-2 に示す組成の比較樹脂を用

(24)

表 - 2

		実 施 例						比 較 例	
		4	5	6	7	8	9(*4)	6	7
モノマー組成 (重量%)	フェニルアクリレート	20		50	70	35			
	フェニルメタクリレート		30				45		
	スチレン	10				5		10	
	フェニルエチルメタクリレート								35
	ベンジルメタクリレート								35
	n-ブチルメタクリレート	27	28					47	
	SLMA (*1)	20			11	37	20	20	11
	2-エチルヘキシルアクリレート		20	32.5			10		
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20	20	10	15	20	25	20	15
	グリシジルメタクリレート				2				2
	N-メトキシアチルメタクリルアミド			5					
	アクリル酸	3		2.5	2	3		3	2
	イタコン酸		2						
分子 量 (Mw)		8,000	21,000	14,000	7,500	11,000	5,300	8,000	7,500
外 観	ツ ヤ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
	60° 光 沢	96.2	94.8	95.0	98.1	97.0	99.3	93.6	94.9
	平 滑 性	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	△
耐 候 性 (*2)	時間 400	外 観 (*3)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
		60°GR(%)	100.3	99.8	100.1	98.6	98.9	100.0	99.8
		ΔE	0.67	0.40	0.52	0.65	0.51	0.34	0.68
	時間 800	外 観 (*3)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	全面 ワレ中
		60°GR(%)	95.8	93.2	96.1	94.1	96.5	90.3	94.0
		ΔE	1.13	1.06	1.23	1.46	1.11	0.92	1.20
	時間 1200	外 観 (*3)	OK	OK	OK	OK	OK	全面 ワレ中	全面 ワレ太
		60°GR(%)	86.1	91.0	90.4	83.9	88.3	79.8	85.2
		ΔE	1.62	1.49	1.76	1.82	1.55	1.39	1.87

*1 メタクリル酸アルキル (商品名アクリエステルSL:三菱レイヨン併製)

*2 QUV試験 (UV: 70℃×4H → Condensation: 50℃×4Hのサイクル)

*3 ワレ、白化、ヘガレ、変色等を観察

*4 アクリル/サイメル303=70/30 (NV比), p-トルエンスルホン0.5wt%/NV併用

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明のアクリル系被覆用材料は、塗料特に自動車上塗り塗装用等のクリアー塗料、エナメル塗料の塗膜形成要素として有用であり、従来に比べ耐侯性並びに外観がバランス良く向上した塗膜を得ることができる新規な被覆用材料である。本発明のアクリル系被覆用材料は、また、インキ展色剤、接着剤等への用途もあり、産業上幅広い利用分野を有するものである。

代 理 人 弁 理 士 山 下 稔 平

(27)